

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063222

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

A61K 6/083  
A61K 6/00

(21)Application number : 10-233777

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1998

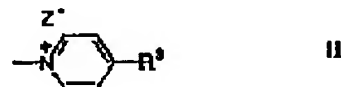
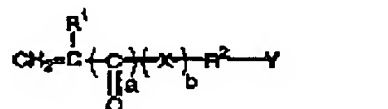
(72)Inventor : NAKATSUKA KAZUMITSU  
IMAZATO SATOSHI  
EBISU SHIGEYUKI  
TSUCHIYA HIROHIKO

## (54) ANTIBACTERIAL ADHESIVE SYSTEM FOR DENTISTRY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject system capable of eliminating a problem wherein an antibacterial compound is eluted in an oral cavity, maintaining a high adhesive force to dentine, and a strongly killing bacteria left in the dentinal tubules of the dentine by combining a specific antibacterial primer with a specified adhesive composition.

**SOLUTION:** This antibacterial adhesive system for dentistry comprises (A) an antibacterial primer containing one or more kinds of antibacterial polymerizable monomers (for example, methacryloyloxydodecylpyridinium bromide) such as a monomer of formula I [R1 is H or the like; R2 is a 2-25C alkylene; Y is a group of formula II or the like; R3 is H or the like; R4 to R6 are each a group of formula III; X and V are each O or the like; R7 is a 1-25C alkylene; W is H or the like; (a)-(c) are each 0 or 1; Z is an anion) and a volatile solvent such as ethanol, and (B) an adhesive composition containing an acid such as 10-methacryloyloxydecyl dihydrogenphosphate, a polymerizable monomer such as 2-hydroxyethyl methacrylate, as a polymerization initiator such as camphorquinone/4-dimethylaminobenzophenone.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63222

(P2000-63222A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
A 6 1 K 6/083	5 0 0	A 6 1 K 6/083	4 C 0 8 9
6/00		6/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-233777

(22) 出願日 平成10年8月20日 (1998.8.20)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 中塚 和光

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 今里 聡

大阪府吹田市千里山東2-17

(72) 発明者 恵比須 繁之

大阪府豊中市西緑丘2-2-3-343

(72) 発明者 土谷 裕彦

三重県名張市桔梗が丘西3番町2街区32

Fターム (参考) 4C089 AA10 BD01 BD02 BD10 CA06

(54) 【発明の名称】 抗菌性歯科用接着剤システム

(57) 【要約】

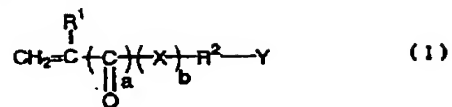
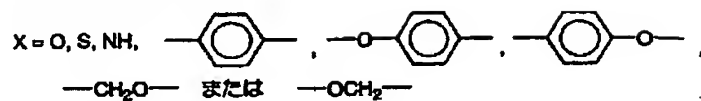
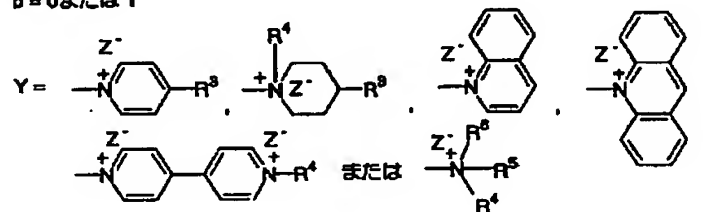
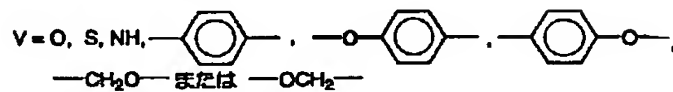

【課題】 抗菌性化合物が口腔内に溶出する問題点を解消し、かつ、歯質に対して高い接着力を維持しつつ、歯質の象牙細管内、スメア層内、あるいは接着界面の微細構造の中に残存している細菌を強力に死滅させることができ、さらには、接着後、長期間にわたって接着界面に侵入してくる細菌をも死滅させることのできる抗菌性歯科用接着剤システムを提供する。

【解決手段】 抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤からなる抗菌性プライマー (a)、および、酸、重合性単量体および重合開始剤からなる接着性組成物 (b) から構成される抗菌性歯科用接着剤システム。

【特許請求の範囲】

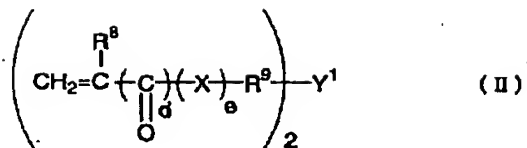
【化1】

【請求項1】 下記の一般式（I）

 $\text{R}^1 = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$  $\text{R}^2 = \text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基 $a = 0$  または  $1$  $b = 0$  または  $1$  $\text{R}^3 = \text{H}$  または  $-(\text{V})_c-\text{R}^7-\text{W}$  $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6 = -(\text{V})_c-\text{R}^7-\text{W}$  $\text{R}^7 = \text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基 $\text{W} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}$  または  $c = 0$  または  $1$  $\text{Z} =$  アニオン

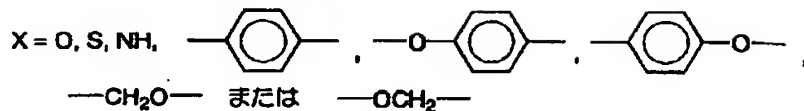
一般式（I I）

【化2】



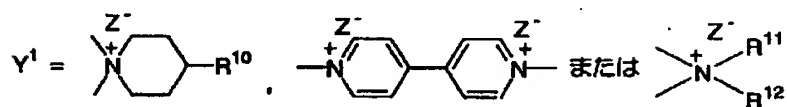
$\text{R}^8 = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$

$\text{R}^9 = \text{C}2 \sim \text{C}25$  のアルキレン基



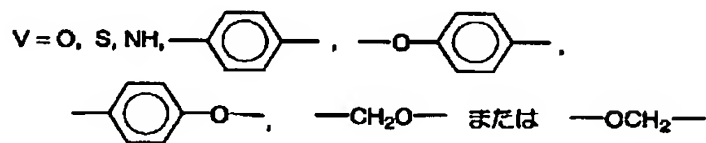
$d = 0$  または  $1$

$e = 0$  または  $1$

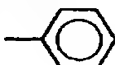


$\text{R}^{10} = \text{H}$  または  $\text{---}(\text{V})_f\text{---R}^{13}\text{---W}$

$\text{R}^{11}, \text{R}^{12} = \text{---}(\text{V})_f\text{---R}^{13}\text{---W}$



$\text{R}^{13} = \text{C}1 \sim \text{C}25$  のアルキレン基

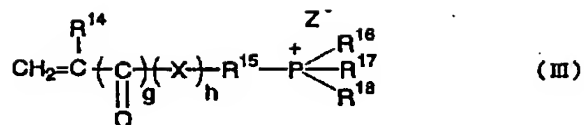
$\text{W} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}$  または 

$f = 0$  または  $1$

$\text{Z} =$  アニオン

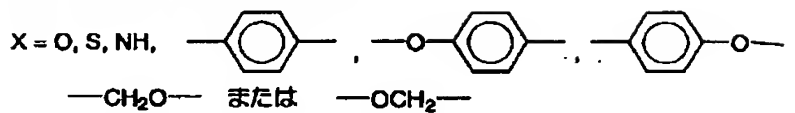
一般式 (III)

【化3】



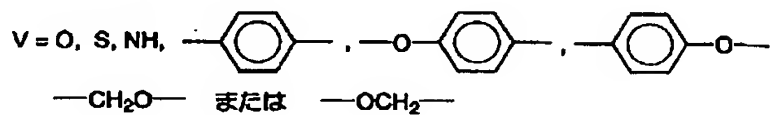
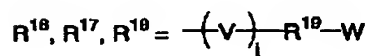
$\text{R}^{14} = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$

$\text{R}^{15} = \text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基

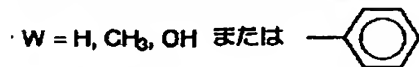


$g = 0$  または  $1$

$h = 0$  または  $1$



$\text{R}^{19} = \text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基

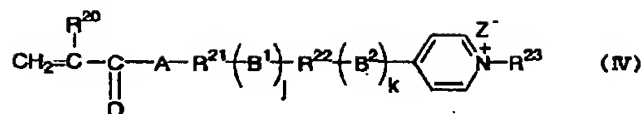


$l = 0$  または  $1$

$\text{Z} =$  アニオン

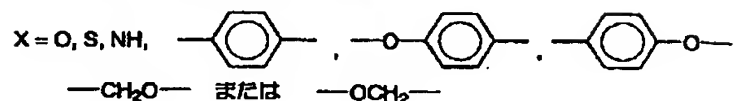
および一般式 (IV)

【化4】



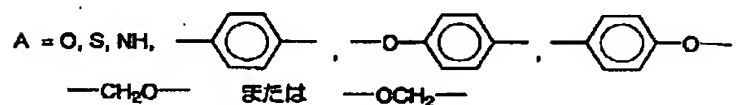
$\text{R}^{20} = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$

$\text{R}^{21}, \text{R}^{22} = \text{C1} \sim \text{C25}$  のアルキレン基



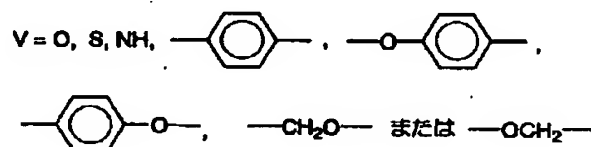
$j = 0$  または  $1$

$k = 0$  または  $1$

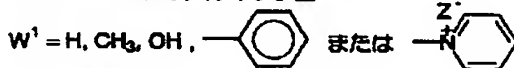


$\text{B}^1, \text{B}^2 = -\text{CO}-, -\text{COO}-, -\text{OCO}-, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{NHCOO}-$  または  $-\text{OCONH}-$

$\text{R}^{23} = -(\text{V})_p-\text{R}^{24}-\text{W}^1$



$\text{R}^{24} = \text{C1} \sim \text{C25}$  のアルキレン基



$p = 0$  または  $1$

$\text{Z} = \text{アニオン}$

で示される化合物から選ばれる少なくとも1つの抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤からなる抗菌性プライマー

(a)、および、酸、重合性単量体および重合開始剤からなる接着性組成物(b)から構成される抗菌性歯科用接着剤システム。

【請求項2】 該抗菌性プライマー(a)に、さらに重合開始剤が配合されてなる請求項1に記載の抗菌性歯科用接着剤システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、抗菌性を有する歯科用接着剤システムに関する。

【0002】

【従来の技術】 歯科治療において、歯牙の部分的欠損を充填用コンポジットレジン、充填用コンポマー、歯科用合金、陶材等の修復材料を補綴する場合に、歯科用接着剤がしばしば利用される。しかしながら、歯牙表面に直接修復材料を接着した場合、修復材料自体に接着性を有さないために、十分な接着強度が得られず、修復材料が脱落したり、歯牙と修復材料の接着界面からの細菌の侵

入により2次カリエスや歯髄炎などが惹起されたりすることがある。

【0003】 かかる問題を解決するために、予め種々の歯面処理剤を使用する接着剤システムが提案されており、かかる歯面処理剤により歯牙と修復材料の接着強度が向上することが報告されている。例えば、①ジャーナル・オブ・デンタル・リサーチ (Journal of Dental Research) 第34巻、849-854頁(1955年)には、いわゆる酸エッチング処理剤により、修復材料と歯牙エナメル質との接着強度が向上することが、②ジャーナル・オブ・デンタル・リサーチ (Journal of Dental Research) 第63巻、1087-1089頁(1984年)には、グルタリルアルデヒド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下これをHEMAと略称する)および水からなるプライマー組成物が修復材料と象牙質との接着強度を増強することが、③特開昭62-223289号公報には、HEMA水溶液にマレイン酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸などの酸を添加したプライマーが修復材料とエナメル質、象牙質との接着力を顕著に向上させることが、④特開平1-113057号公報に

は、HEMA水溶液に酸の塩を添加したプライマーが修復材料とエナメル質、象牙質との接着力を顕著に向上させることが、そして、⑤歯科材料・器械、第9巻、65-73頁(1990年)には、HEMA水溶液にN-アクリロイルアニリンなどのアミノ酸残基を有するモノマーを添加したプライマーが修復材料とエナメル質、象牙質との接着力を顕著に向上させることが記載されている。また、⑥特開平3-240712号公報には、HEMA水溶液に酸性基を有する重合性モノマーと硬化剤を添加した接着性組成物が開示されており、さらには、⑦特開平4-8368号公報には、前記組成物にアミノ化合物を添加することにより修復材料と象牙質との接着力が飛躍的に向上することが記載されている。

【0004】上記接着剤によれば歯牙と修復材料との接着強度の向上はみられるものの、臨床では、依然として両者の接着界面からの細菌の侵入が原因と思われる2次カリエスや歯髄炎がしばしば発生し問題となっている。

【0005】一方、このような接着界面への細菌の侵入を阻止するため、歯科用接着剤に抗菌性を付与する試みもなされており、例えば、特開昭1-17107号公報には、抗菌剤を含有する歯科用セメントが記載され、また、特開平2-16176号公報、特開平8-198723号公報には、特に抗菌性についての記載はないものの、抗菌効果を期待し得る第4級アルキルアンモニウム塩を添加した歯科用前処理剤が記載が開示されている。しかし、これらの抗菌剤あるいは第4級アルキルアンモニウム塩は重合性基を有さないことから、歯科用接着剤が重合硬化後に口腔内に溶出するため、臨床に応用するためには十分な安全性の確認が必要である。また、これらの抗菌剤および第4級アンモニウム塩には長期間にわたって抗菌性を発現することができない。

【0006】さらに、特開平6-9725号公報、特開平7-215814号公報には、抗菌性重合性単量体および酸性基を有する重合性単量体を含有する歯科用組成物が記載されている。ここでの抗菌性は、重合硬化後の硬化物表面に抗菌性物質が溶出しない非溶出型の抗菌性であり、抗菌性重合性単量体とその他の単量体が共重合して生成した硬化物の表面の抗菌性に言及している。しかし、これらの方法で与えられた歯科用組成物では、硬化物のポリマーネットワークに共重合した抗菌性化合物が表面に露出することで、硬化物表面に付着した細菌を減弱させることは可能であるが、象牙細管などの接着界面の微細構造に残存する細菌を死滅させることは不可能であった。

【0007】これらの問題を解決する方法として、特開平8-157318号公報には、抗菌性重合性単量体と酸性基を有する重合性単量体とアルコール性水酸基を有する重合性単量体と水と重合触媒とからなる抗菌性歯科用接着性組成物が提案されている。この技術は、いわゆる、セルフエッチング型プライマーに抗菌性重合性単量

体を添加することによって、歯質の脱灰を行うと同時に抗菌性単量体によって、歯質に存在する細菌を死滅させ、かつ、重合硬化後にも、硬化面には非溶出型の抗菌性が発現するため、非常に有用な技術である。しかし、該プライマーには、酸性基を有する重合性単量体やアルコール性水酸基を有する重合性単量体などの揮発しにくい成分が多く存在するため、細菌と抗菌性重合性単量体との接触する確率が低く、抗菌性を十分には発現できなかった。さらに、硬化後においても、歯牙と接着剤との接着界面付近に抗菌性重合性単量体と他の重合性単量体が共重合したポリマーの層が形成されるが、他の重合性単量体成分の割合が多く、抗菌性単量体の占める割合が低いため、十分に抗菌効果を発現するまでには至っていない。これらの抗菌性を向上させるには、抗菌性重合性単量体を極端に増加させたり、酸性基を有する重合性単量体やアルコール性水酸基を有する重合性単量体を極端に減らすことによって、ある程度の抗菌性の向上は可能であるが、それに伴って、歯質に対する接着力が著しく低下するため、実用的でない。

【0008】また、抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤が配合された組成物の例としては、例えば、特開平9-67546号公報に開示されているように、金属接着性モノマーと揮発性溶剤からなる接着性組成物に抗菌性重合性単量体を配合してもよいという記載はあるものの、該接着性組成物は、金属の表面を改質することを目的としており、歯質中の細菌を殺菌することについては何ら述べられていない。さらに、該実施例の組成物を用いても、歯質に対して高い接着は得られなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、まず、抗菌性化合物が口腔内に溶出する問題点を解消し、次に歯質に対して高い接着力を維持しつつ、歯質の象牙細管内、スマエ層内、あるいは接着界面の微細構造の中に残存している細菌を強力に死滅させることができ、さらには、接着後、長期間にわたって接着界面に侵入してくる細菌をも死滅させることのできる抗菌性歯科用接着剤システムを提供することにある。

【0010】

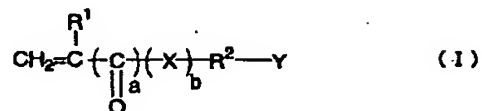
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、抗菌性重合性単量体を含む歯科用接着剤システムについて鋭意検討した結果、抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤とからなる抗菌性プライマーを歯面に塗布し、自然乾燥あるいは歯科用エアブローによって高濃度の抗菌性重合性単量体を歯面に接触させることによって、歯質表面に付着している細菌を死滅させ、さらに、その上に酸性基を有する重合性単量体と重合性単量体と重合開始剤からなる接着性組成物を塗布し、該接着性組成物を、先に塗布して歯面に残存している抗菌性単量体と共に硬化させることにより、歯牙と接着性組成物との接着界面付近に高い濃度で抗菌性ポリマーの層

を形成させ、長期間にわたって接着界面に侵入してくる細菌を死滅させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち本発明は、下記の一般式(1)

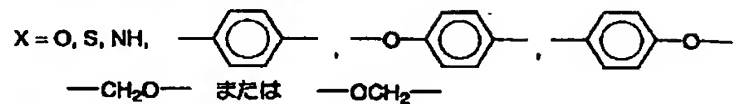
【0012】

【化5】



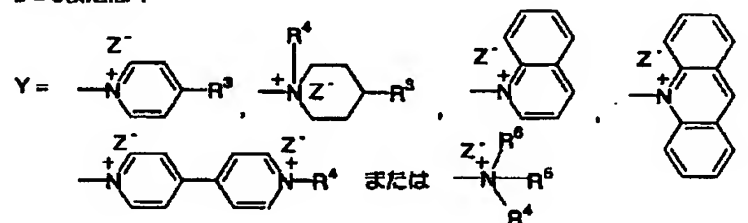
$\text{R}^1 = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$

$\text{R}^2 = \text{C}2 \sim \text{C}25$  のアルキレン基



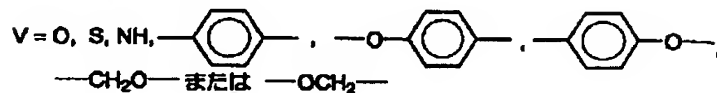
$a = 0$  または  $1$

$b = 0$  または  $1$

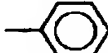


$\text{R}^3 = \text{H}$  または  $-(\text{V})_c-\text{R}^7-\text{W}$

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6 = -(\text{V})_c-\text{R}^7-\text{W}$



$\text{R}^7 = \text{C}1 \sim \text{C}25$  のアルキレン基

$\text{W} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}$  または 

$c = 0$  または  $1$

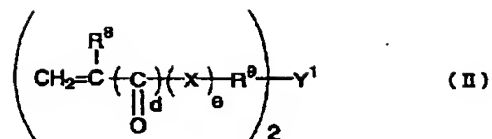
$\text{Z} = \text{アニオン}$

【0013】一般式(11)

【0014】

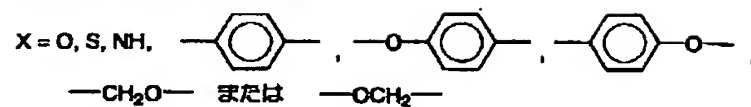
【化6】





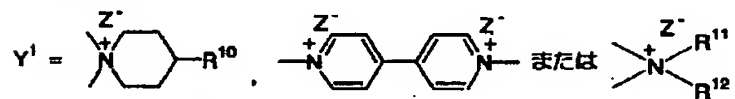
$\text{R}^8 = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$

$\text{R}^9 = \text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基



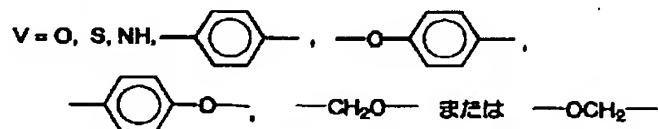
$d = 0$  または  $1$

$a = 0$  または  $1$




$\text{R}^{10} = \text{H}$  または  $-(\text{V})_f - \text{R}^{13} - \text{W}$

$\text{R}^{11}, \text{R}^{12} = -(\text{V})_f - \text{R}^{13} - \text{W}$



$\text{R}^{13} = \text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基

$\text{W} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}$  または 

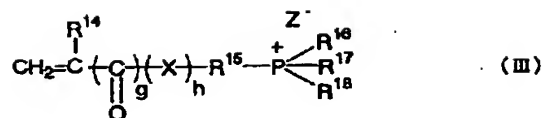
$f = 0$  または  $1$

$\text{Z} =$  アニオン

[0015] 一般式 (I I I)

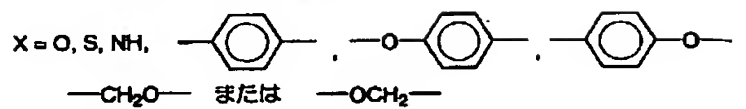
[化7]

[0016]



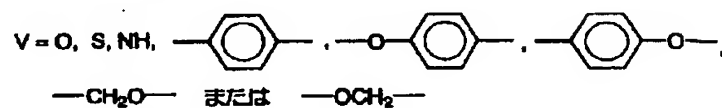
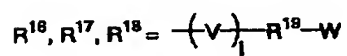
$\text{R}^{14} = \text{H}$  または  $\text{CH}_3$

$\text{R}^{15} = \text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基




$g = 0$  または  $1$

$h = 0$  または  $1$



$\text{R}^{19} = \text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$  のアルキレン基

$\text{W} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}$  または 

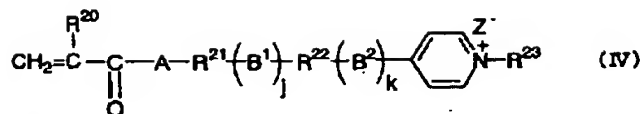
$l = 0$  または  $1$

$\text{Z} =$  アニオン

【0017】 および一般式 (IV)

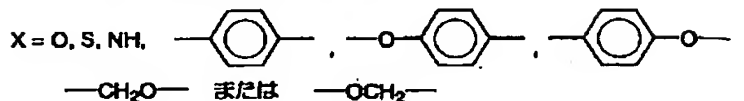
【化8】

【0018】



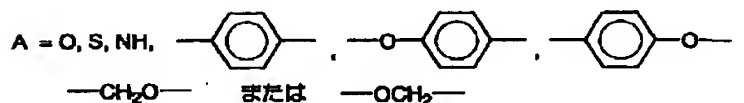
$\text{R}^{20} = \text{H}$ または $\text{CH}_3$

$\text{R}^{21}, \text{R}^{22} = \text{C1} \sim \text{C25}$ のアルキレン基



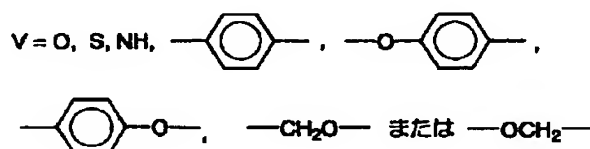
$j = 0$ または $1$

$k = 0$ または $1$

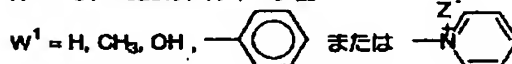


$\text{B}^1, \text{B}^2 = -\text{CO}-, -\text{COO}-, -\text{OCO}-, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{NHCOO}-$ または $-\text{OCONH}-$

$\text{R}^{23} = -(\text{V})_p-\text{R}^{24}-\text{W}^1$



$\text{R}^{24} = \text{C1} \sim \text{C25}$ のアルキレン基



$p = 0$ または $1$

$\text{Z} = \text{アニオン}$

【0019】で示される化合物から選ばれる少なくとも1つの抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤からなる抗菌性プライマー（a）、および、酸、重合性単量体および重合開始剤からなる接着性組成物（b）から構成される抗菌性歯科用接着剤システムである。

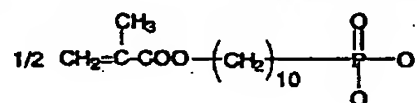
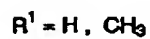
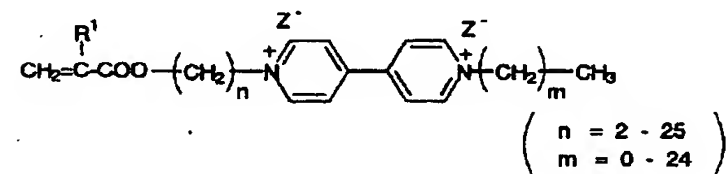
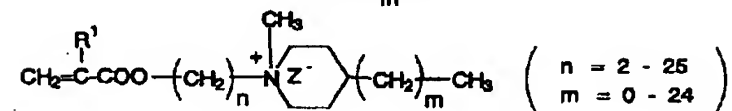
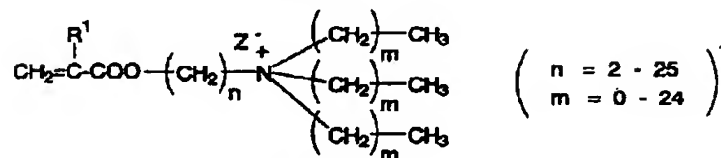
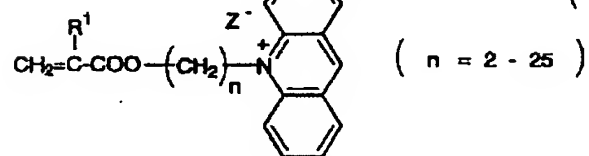
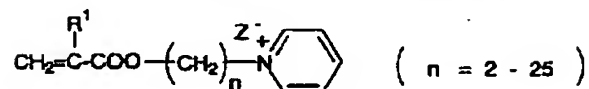
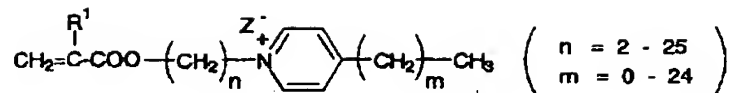
【0020】なお、本明細書において「接着性組成物」と表記される語は、歯牙と歯科用修復材料を接着するための接着剤であり、該接着剤には接着を行う前に接着性の増強を目的として歯牙あるいは修復材料に塗布するプ

ライマーをも包含するものである。即ち、本発明の接着性組成物においては、プライマーとボンディング材あるいはプライマーとレジンセメントのように2分割以上の包装形態をとるものも含まれる。

【0021】本発明において使用される抗菌性重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。一般式（I）の化合物としては

【0022】

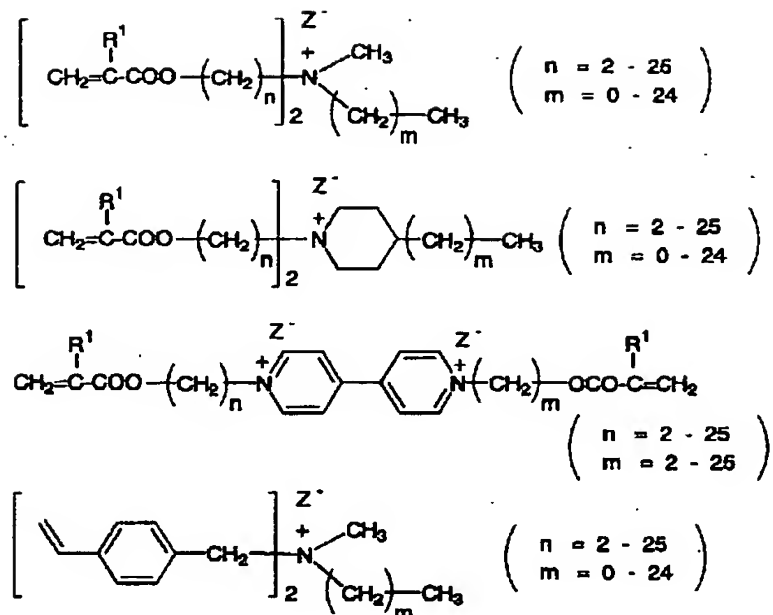
【化9】



【0023】などが挙げられる。一般式(II)の化合物としては

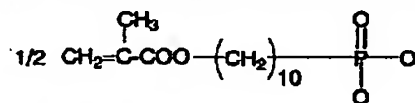
【0024】

【化10】



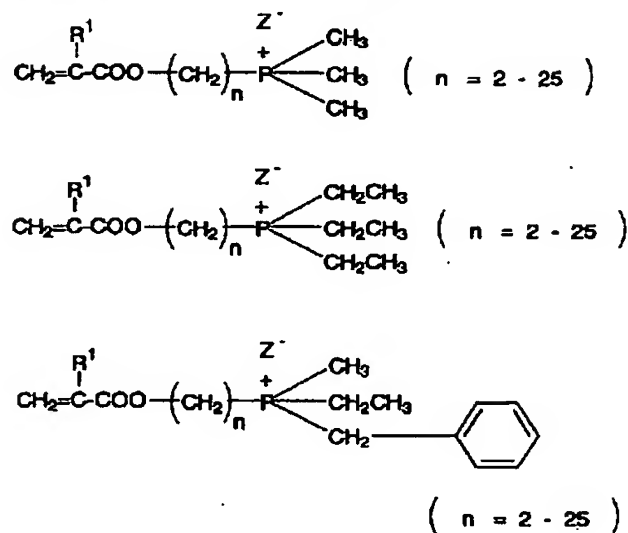
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{PO}_4, 1/2 \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{SO}_3, \text{CH}_3\text{COO},$



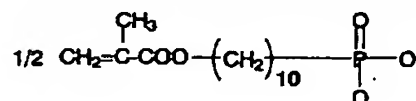
【0025】などが挙げられる。一般式(III)の化合物としては

【0026】  
【化11】



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

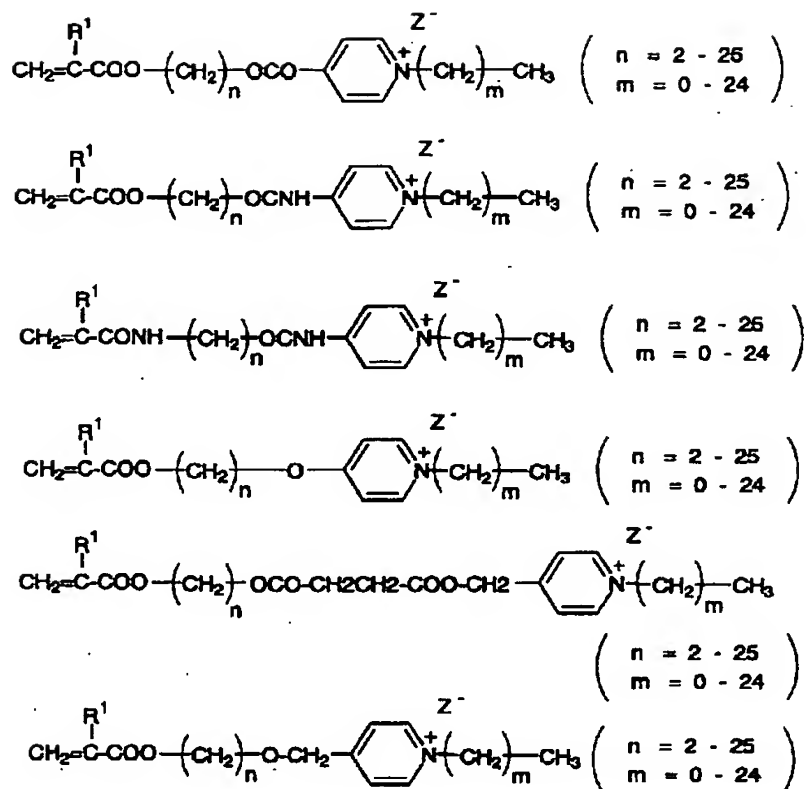
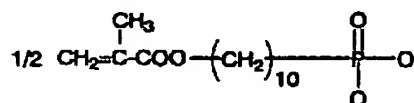
$\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{PO}_4, 1/2 \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{SO}_3, \text{CH}_3\text{COO},$



【0027】などが挙げられる。一般式(IV)の化合物としては

【0028】

【化12】


 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ 
 $\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{PO}_4, 1/2 \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{SO}_3, \text{CH}_3\text{COO},$ 


【0029】などが挙げられる。

【0030】これらの中で、メタクリロイルオキシドデシルピリジニウム塩、メタクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウム塩、メタクリロイルオキシデシルトリエチルアンモニウム塩、4-ヘキサデシルメタクリロイルオキシエチルピリジニウム塩、メタクリロイルオキシエチルヘキサデシルピリジニウム塩、メタクリロイルオキシドデシルトリメチルホスホニウム塩、メタクリロイルオキシオクタデシルトリエチルホスホニウム塩、4-メタクリロイルオキシエチルドデシルピリジニウム塩、ジ(4-ビニルベンジル)ヘキサデシルメチルアンモニウム塩、ジ(メタクリロイルオキシエチル)ドデシルメチルアンモニウム塩、ハロゲン化メタクリロイルオキシエチル(4-N-ヘキサデシルピリジニルメチル)コハク酸エステル等の炭素数10以上のアルキレン基を有する抗菌性重合性単量体が好ましい。

【0031】これらの抗菌性重合性単量体において、アンモニウムカチオンおよびホスホニウムカチオンと対になるアニオンは、特に限定されるものではなく、かかるアニオンとしては、例えば、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ の

ハロゲン類、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{NaPO}_3^{2-}$ 、 $\text{Na}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{KS O}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ などの無機酸由来のアニオン類。メタンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、フェノール、p-トルエンスルホン酸、マレイン酸、蔞酸、クエン酸等の有機酸由来のアニオン類。さらには後述に記載した重合性を有する酸性化合物より由来するアニオン類などが挙げられる。また、 $\text{AlF}_6^{3-}$ 、 $\text{AsFe}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BiCl}_4^{2-}$ 、 $\text{BiCl}_3^{2-}$ 、 $\text{SbCl}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BiCl}_4^{2-}$ 、 $\text{GaCl}_4^-$ 、 $\text{InF}_4^-$ 、 $\text{TiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ZrF}_6^-$ 、 $\text{FeCl}_4^-$ 、 $\text{SnCl}_6^-$ などのブレンステッドの酸より由来するアニオン類も挙げられる。中でもハロゲン類が好適に用いられる。これらのアニオンは、単独または数種類の組み合わせでカチオンと対になっていてもよい。抗菌性重合性単量体は1種類または数種類の組み合わせで用いられる。これらの抗菌性重合性単量体の配合量は、抗菌性プライマー全体に対して、通常0.000001重量%~50重量%の範囲、好ましくは0.001重量%~30重量%の範囲、さらに好ましくは0.01重量%~10重量%の範囲で好適

に使用される。

【0032】本発明において、抗菌性プライマーに使用される揮発性溶剤は、本発明の抗菌性重合性単量体を溶解できるものである必要がある。溶剤としては、常圧での沸点が250℃以下の揮発性有機溶剤、水、これらの混合物などが挙げられる。上記揮発性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-エチルブタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、2-ブタノン、3-ペンタノンなどのケトン類、およびジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、トルエン、キシレン、p-シメン、ヘキサン、オクタン、ペンタン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、メチルメタクリレートなどが挙げられる。中でも、エタノール、アセトンなどの常圧での沸点が100℃以下の揮発性有機溶剤が望ましい。また、これら溶剤は1種類または数種類の組み合わせで用いられる。これらの溶剤の配合量は、抗菌性プライマー全体に対して、通常50重量%～99.999999重量%の範囲、好ましくは70重量%～99.999重量%の範囲、さらに好ましくは90重量%～99.99重量%の範囲で好適に使用される。

【0033】抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤とからなる本発明の抗菌性プライマーにおいては、抗菌性重合性単量体を強固に硬化させるために、重合開始剤を配合させた方が望ましい場合がある。かかる重合開始剤としては、公知のものが何ら制限無く用いられる。光重合開始剤としては、例えば、 $\alpha$ -ジケトン/還元剤、ケタール/還元剤、チオキサントン/還元剤等があげられる。 $\alpha$ -ジケトンの例としては、カンファーキノン、ベンジル、2,3-ペンタンジオンなどが挙げられる。ケタールの例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。チオキサントンの例としては、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。還元剤の例としては、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N,N-ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N-メチルアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、ジメチルアミノフェナントール等の三級アミン、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のアルデヒド類、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸等のチオール基を有する化合物等を挙げることが出来る。また、紫外線照射による光重合を行う場合は、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール等が好適である。

【0034】さらに、アシルホスフィンオキシサイド系の

光重合開始剤も好適に用いられる。かかるアシルホスフィンオキシサイドとしては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ベンゾイルジ(2,6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシサイドおよび特公平3-57916号公報に開示されている水溶性のアシルホスフィンオキシサイドなどが挙げられる。これらアシルホスフィンオキシサイド系の光重合開始剤は、単独もしくは各種アミン類、アルデヒド類またはメルカプタン類、スルフィン酸塩等の還元剤と併用して用いる場合もよい。これらの光重合開始剤は1種類または数種組み合わせて用いられる。また、これらの光重合開始剤の配合量は、抗菌性プライマー全体に対して、通常0.0001重量%～20重量%の範囲、好ましくは0.01重量%～10重量%の範囲、さらに好ましくは0.1重量%～5重量%の範囲で好適に使用される。

【0035】また、化学重合開始剤としては、例えば、レドックス系の重合開始剤が好適に用いられる。レドックス系の重合開始剤を使用する場合、本発明の接着システムで用いられる抗菌性プライマーは、酸化剤と還元剤を含む組成物をそれぞれ2分割以上の包装形態にとる必要があるが、本発明の接着システムにおいては、別の構成要素である接着性組成物と必ず組み合わせて使用することから、酸化剤および還元剤をそれぞれ抗菌性プライマーと接着性組成物に別々に配合する手法が可能である。

【0036】酸化剤としては、例えば、ジアシルパーオキシサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキシサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシサイド類、ハイドロパーオキシサイド類などの有機過酸化化物も配合することが可能であり、具体的には、ジアシルパーオキシサイド類としてはベンゾイルパーオキシサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、m-トルオイルパーオキシサイド等が挙げられる。パーオキシエステル類としては、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。ジアルキルパーオキシサイド類としては、例えば、ジクミルパーオキシサイド、ジ-t-ブチルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド等が挙げられる。パーオキシケタール類としては、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。ケトンパーオ

キサイド類としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシサイド等が挙げられる。ハイドロパーオキシサイド類としては、例えば、*t*-ブチルハイドロパーオキシサイド等が挙げられる。これらの酸化剤は1種類または数種組み合わせられて用いられる。

【0037】還元剤としては、芳香族第3級アミン、脂肪族第3級アミンおよびスルフィン酸またはその塩などが好適な還元剤として使用される。芳香族第3級アミンとしては、例えば、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジン、*N,N*-ジメチル-*m*-トルイジン、*N,N*-ジエチル-*p*-トルイジン、*N,N*-ジメチル-3,5-ジメチルアニリン、*N,N*-ジメチル-3,4-ジメチルアニリン、*N,N*-ジメチル-4-エチルアニリン、*N,N*-ジメチル-4-*i*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチル-4-*t*-ブチルアニリン、*N,N*-ジメチル-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリン、*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-*p*-トルイジン、*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジメチルアニリン、*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-3,4-ジメチルアニリン、*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-4-*i*-プロピルアニリン、*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-4-*t*-ブチルアニリン、*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジ-*i*-プロピルアニリン、*N,N*-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-*n*-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(2-メタクリロイルオキシ)エチル等が挙げられる。

【0038】脂肪族第3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N*-*n*-ブチルジエタノールアミン、*N*-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、*N*-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、*N*-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート等が挙げられる。

【0039】スルフィン酸またはその塩としては、例えば、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエンスルフィン酸リチウム、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、

2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2,4,6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2,4,6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2,4,6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸、2,4,6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2,4,6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2,4,6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられる。これらの還元剤は、1種類または数種組み合わせられて用いられる。

【0040】これらの酸化剤および還元剤の配合量は、抗菌性プライマー全体に対して、通常0.0001重量%~20重量%の範囲、好ましくは0.01重量%~10重量%の範囲、さらに好ましくは0.1重量%~5重量%の範囲で好適に使用される。

【0041】本発明の抗菌性プライマーは、以上に述べた各成分の他、実用上必要に応じて、リン酸、硝酸などの無機酸、マレイン酸、クエン酸等の有機酸、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料および染料等を添加することができる。また、抗菌性を著しく低下させない程度の重合性単量体を配合することもでき、その配合量は、抗菌性プライマー全体に対して、通常10重量部以下である。また、抗う蝕効果を目的として、フッ化ナトリウムなどのフッ素化合物を配合することもできる。

【0042】本発明の抗菌性プライマーには、さらにフィラーを配合することもできる。かかるフィラーとしては、無機系あるいは有機物及びこれらの複合体が用いられる。無機系フィラーとしては、シリカあるいはカオリン、クレイ、雲母、マイカなどのシリカを基材とする鉱物、シリカを基材とし、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaO$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrO_2$ 、 $CaO$ 、 $P_2O_5$ 等を含むセラミックスやガラスの類、特にランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミニウムボロシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス等が挙げられる。さらには結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等も好適に用いられる。有機物のフィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等の有機樹脂が挙げられる。また、これらの有機樹脂中に無機フィラーが分散したり、無機フィラーを上記有機樹脂でコーティングした無機/有機複合フィラー等も挙げられる。

【0043】これらのフィラーは、該抗菌性プライマーの流動性の調製、分散性の向上のため、必要に応じてシ



ランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのフィラーは、1種類または数種類の組み合わせで配合され、その配合量は、抗菌性プライマー全体に対して、通常30重量%以下、さらに好ましくは10重量部以下の範囲で添加される。また、平均粒径0.1μm以下のコロイダルシリカがより好ましい。

【0044】本発明の接着剤システムの他方の構成要素である接着性組成物において使用される酸は、リン酸、硝酸、硫酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、マレイン酸、クエン酸等の有機酸のいずれの酸でもよいが、好ましくは重合性を有する有機酸が望ましい。重合性を有する有機酸としては、リン酸残基、ピロリン酸残基、チオリン酸残基、カルボン酸残基またはスルホン酸残基等の酸性基、およびアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等の重合可能な不飽和基を有する重合性単量体である。具体例として、以下のものが挙げられる。なお、本発明においては、(メタ)アクリルをもってメタクリルとアクリルの両方を包括的に表現する。

【0045】リン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2-ジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル 2'-プロモエチルリン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチル フェニルホスホネート等、およびこれらの酸塩化物。

【0046】ピロリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)等、およびこれらの酸塩化物。チオリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート等、およびこれらの酸塩化物。

【0047】カルボン酸残基を有する重合性単量体とし

ては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物、5-(メタ)アクリロイルアミノペンチルカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸等およびこれらの酸塩化物。

【0048】スルホン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、などのスルホン酸基を含有する化合物などを挙げることができる。これらの酸性基を有する重合性単量体は1種類または数種類の組み合わせで用いられる。

【0049】これらの酸の配合量は、接着性組成物全体に対して、通常0.01重量%~70重量%の範囲、好ましくは0.1重量%~50重量%の範囲、さらに該接着性組成物に有機溶剤または水が配合される場合は、0.1重量%~30重量%の範囲で好適に使用される。

【0050】本発明の接着性組成物に使用される重合性単量体としては、通常、α-シアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、α-ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類、(メタ)アクリルアミド、および(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられ、中でも(メタ)アクリル酸エステルが好適に用いられる。かかる重合性単量体を例を以下に示す。

【0051】本発明において、一つのオレフィン性二重結合を有する単量体を一官能性単量体とする。

(イ) 一官能性単量体

メチル(メタ)アクリレート、i s o-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2,3-ジプロモプロピル(メタ)アクリレート、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライドなどが挙げられる。

【0052】(ロ) 二官能性単量体

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタン、[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレートなどが挙げられる。

【0053】(ハ) 三官能性以上の単量体  
トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、N, N'- (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1, 3-ジオール]テトラメタクリレート、1, 7-ジアクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタンなどが挙げられる。これらの重合性単量体は1種類または数種類の組み合わせで用いられる。これら重合性単量体の配合量は、接着性組成物全体に対して、通常5~95重量%の範囲、より好ましくは30~90重量%、さらに好ましくは、40~80重量%の範囲で使用される。

【0054】本発明において、接着性組成物に使用される重合開始剤は、接着性組成物および抗菌性プライマーの両方を硬化させるために必要であるが、重合開始剤としては、公知のものが何ら制限無く用いることができる。かかる重合開始剤としては、光重合開始剤または/および化学重合開始剤が挙げられる。光重合開始剤としては、先に記載した抗菌性プライマーに配合できる光重合開始剤を同様地使用することができる。中でも、 $\alpha$ -ジケトン/還元剤、アシルホスフィンオキサイド/還元剤が好適に用いられる。これらの光重合開始剤は1種類または数種類の組み合わせで用いられる。また、これらの光重合開始剤の配合量は、接着性組成物全体に対して、通常0.01~20重量%の範囲、好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。

【0055】また、化学重合開始剤としては、例えば、レドックス系の重合開始剤が好適に用いられる。レドックス系の重合開始剤を使用する場合、本発明の接着性組

成物は、酸化剤および還元剤を別々に配合した2以上の包装形態をとる必要がある。また、接着性組成物は本発明の接着システムの別の構成要素である、前述の抗菌性プライマーと必ず組み合わせで使用することから、抗菌性プライマーと接着性組成物にそれぞれ酸化剤および還元剤のいずれか一方を配合して、接着性組成物としては一つの包装形態をとることも可能である。

【0056】酸化剤及び還元剤としては、先に記載した抗菌性プライマーに配合できる酸化剤および還元剤を同様地使用することができる。これらの酸化剤および還元剤は1種類または数種類の組み合わせで用いられる。また、これらの酸化剤および還元剤の配合量は、接着性組成物全体に対して通常0.01~20重量%の範囲、好ましくは0.1~10重量%の範囲で使用される。

【0057】本発明の接着性組成物は、操作性、塗布性、機械的強度の改善のために、フィラーを配合しても構わない。かかるフィラーとしては、先に記載した抗菌性プライマーに配合できる無機系あるいは有機系のフィラー及びこれらの複合体が同様地使用することができる。

【0058】これらのフィラーは、1種類または数種類の組み合わせで配合され、接着性組成物全体に対して、通常、70重量%以下、より好ましくは50重量%以下の範囲で添加される。さらに該接着性組成物に有機溶剤または水が配合される場合は、30重量%以下で好ましく使用される。特に好適なフィラーとしては、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ 以下のコロイダルシリカが挙げられる。

【0059】本発明の接着性組成物は、以上に述べた各成分の他、実用上必要に応じて、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料および染料等を添加することができる。また、抗う蝕効果を目的として、フッ化ナトリウムなどのフッ素化合物を配合することもできる。

【0060】本発明の抗菌性接着剤システムは、抗菌性プライマーを歯面に塗布し、その後、その上に接着性組成物を塗布し、硬化させる方法により使用される。より具体的な使用方法を下記に示すが、かかる使用方法に限定されるものではない。

(1) コンポジットレジン等による直接充填修復  
窩洞形成された歯牙に本接着システムの抗菌性プライマーを塗布し、そのまま静置あるいは歯科用エアーシリンジを用いて揮発性溶剤を乾燥させ、その上に本発明の接着性組成物を塗布し、しばらく放置後、必要に応じて歯科用エアーシリンジにてブローを行った後に硬化させる。硬化反応は、光重合、化学重合、あるいは、これらの両方の重合様式を合わせ持つデュアルキュアのいずれの反応方式の触媒も使用できる。光照射器を使用する光重合もしくはデュアルキュア方式が、操作の容易さの面から好ましい。接着性組成物を硬化した後、その上に充填用コンポジットレジンあるいは充填用コンポマーを填入し、硬化させて修復を完了させる。

## 【0061】(2) 補綴物による間接修復

まず、窩洞形成された歯牙歯牙に本接着システムの抗菌性プライマーを塗布し、そのまま放置あるいは歯科用エアーシリンジを用いて揮発性溶剤を乾燥させる。次に、金属合金、陶材、コンポジットレジン硬化物などの補綴物に本発明の接着性組成物を塗布し、これを先に抗菌性プライマーにて処理した歯質表面に押しつけた後、硬化させて修復を完了させる。この時、接着性組成物を歯質の抗菌性プライマー塗布面上に塗布してもかまわない。

【0062】硬化方法は、光重合、化学重合、あるいはデュアルキュアのいずれの硬化方法でもよいが、光照射器の光が補綴物によっては遮光される場合が多いため、化学重合もしくはデュアルキュアが好ましい。該接着性組成物は、好ましくは2包装に分割されており、混和することによって化学硬化するものが望ましい。

【0063】本発明の抗菌性接着性システムは、その他にも、グラスアイオノマーセメント、リン酸亜鉛セメント、ポリカルボキシレートセメント、シリケートセメント、酸化亜鉛ユージノールセメントなどの合着剤、加熱重合レジン、即重レジン、根管充填材または仮封材等と組み合わせて使用することもできる。

【0064】また、特に、口腔内にて修復材料が破折した場合の修理には、歯質ばかりでなく、金属、陶剤、コンポジット硬化物に対しても使用することができ、さらには、市販の酸エッチング剤や次塩素酸塩等の歯面清掃剤と組み合わせて使用してもよい。

## 【0065】

【実施例】次に実施例により本発明を更に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、本発明中並びに実施例に示した略称・略号については次の通りである。

## 【0066】略称・略号

抗菌性化合物

MDPB：メタクリロイルオキシデシルピリジニウムプロマイド

MHPC：メタクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド

HMPc：4-ヘキサデシルメタクリロイルオキシエチルピリジニウムクロライド

MHBP：メタクリロイルオキシエチルヘキサデシルピリジニウムジクロライド

DMPC：メタクリロイルオキシデシルトリメチルホスホニウムクロライド

OEPA：メタクリロイルオキシオクタデシルトリエチルホスホニウムアセテート

MEDP：4-メタクリロイルオキシエチルデシルピリジニウムクロライド

VHMS：ジ(4-ビニルベンジル)ヘキサデシルメチルアンモニウムメチルスルフェート

DDMC：ジ(メタクリロイルオキシエチル)ドデシル

メチルアンモニウムクロライド

BMPs：臭化メタクリロイルオキシエチル(4-N-ヘキサデシルピリジニルメチル)コハク酸エステル

## 【0067】光重合開始剤、還元剤、酸化剤

TMDPO：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

CQ：カンファーキノン

BSS：ベンゼンスルフィン酸ナトリウム

TPBSS：2, 4, 6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム

DMAB：4-ジメチルアミノベンゾフェノン

BPO：ベンゾイルパーオキサイド

## 【0068】重合性単量体

MDP：10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HD：1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート

DD：1, 10-ドデカンジオールジメタクリレート

UDMA：[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)ジメタクリレート

TH：N, N'- (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1, 3-ジオール]テトラメタクリレート

## 【0069】実施例1

エタノール、蒸留水およびMDPBを表1に示す重量比で混合した抗菌性プライマーを調製した。さらに、MDP、蒸留水、HEMA、HD、CQおよびDMABを表1に示す重量比で混合した接着性組成物を調製した。この抗菌性プライマーと接着性組成物を用いて、後述の接着力試験方法に従って接着強度を測定し、測定結果を表1に併記した。さらに、同じ抗菌性プライマーと接着性組成物を使用して、後述の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表1に併記した。

## 【0070】接着力試験方法

ウシの前歯を#1000シリコン・カーバイド紙(日本研紙(株)製)で平滑に湿潤研磨した後、エナメル質表面、または象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアーシリンジで吹き飛ばした。露出したエナメル質表面または象牙質表面に、直径3mmの穴を開けた厚さ約150ミクロンの粘着テープを貼り、穴の部分に、まず、本発明の抗菌性プライマーを筆で塗布し、歯科用エアーシリンジにて揮発性溶剤を乾燥させた。その上に、本発明の接着性組成物を筆で塗布し、60秒間静置後、歯科用エアーシリンジを用いて約100ミクロンの厚さになるようブローした後、歯科用光照射器「ライテルI」(群馬牛尾電気(株)製)にて30秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、その上に市販の光重合型歯科用コンポジットレジン「クリアフィルAP-X」

(株)クラレ製)のをせ、エパール(登録商標、

(株)クラレ製)からなるフィルムをかぶせた後、スラ

イドガラスを上から押しつけ、かかる状態で上記照射器にて40秒間光照射を行い、硬化させた。この硬化面に対して、市販の歯科用レジンセメント「パナビア21」(株)クラレ製を用いて直径7mmのステンレス棒を接着し、30分間後に全試験片8個を37℃の水中に浸漬した。全試験片8個について、37℃水中24時間浸漬後に接着強度を測定した。接着強度の測定には、万能試験機(インストロン製)を用い、クロス・ヘッドスピード2mm/minの条件で引張接着強度を測定した。各々の測定値を平均した。

【0071】抗菌性試験方法1(重合硬化前の抗菌性の評価)

ウシの前歯を1000番のシリコン・カーバイド研磨紙(日本研紙(株)製)で平滑に湿潤研磨し、象牙質表面を露出させた後、ダイヤモンドソーを用いて厚さ1mmの切片に切断した。両面に40%リン酸水溶液を塗布し、60秒間静置した後、流水下で洗浄し、使用するまで水中に保管した。象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアースリンジで吹き飛ばした。予めブレインハートインフュージョン(BHI)液体培地(日水製薬製)で24時間前培養したストレプトコッカス・ミュータンス(*Streptococcus mutans*、IFO13955)を滅菌生理食塩水で細菌濃度が $1 \times 10^6$ (CFU/ml)となるように希釈し、BHI寒天培地に100 $\mu$ l接種し、コーンラージ棒を用いて、表面に均一に広げた。

【0072】前述の象牙質切片の表面に直径5mmの穴を開けたテープを貼ったものを、上記の寒天培地の中央部分に置き、軽く押しつけて密着させた。切片のテープの穴の部分に本発明の抗菌性プライマーを筆で塗布し、直ちに、歯科用エアースリンジにて揮発性溶剤を蒸散させた後、続いて、その上に、本発明の接着性組成物を筆で塗布し、そのまま60秒間放置して、該抗菌性プライマーおよび該接着性組成物の切片組織への浸透をはかる。試験片を取り除き、BHI寒天培地を37℃、48時間培養した後、細菌の増殖状態を観察し、下記の判定基準に基づき評価を行った。

++)試験片を置いた場所でも周辺部分と同様に細菌が増殖している。

+)試験片を置いた場所では周辺部分に比べ細菌の増殖が抑制されている。

-)試験片を置いた場所では全く細菌が増殖していない。

【0073】抗菌性試験方法2(重合硬化後の表面の抗菌性の評価方法)

エパール(登録商標、(株)クラレ製)からなるフィルムに内径9mmの穴を開けたテープを貼り付け、フィルムが水平になるようにドーナツ型の金属(内径15mm、外形40mm、厚さ0.5mm)をのせて固定した。金型の穴の部分に、本発明の抗菌性プライマーを10 $\mu$ l滴下し、直ちに歯科用エアースリンジで揮発性溶剤をさせた。続いて、その上に、本発明の接着性組成物を10 $\mu$ lを滴下し、歯科用照射器「ライテルII」にて30秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、その上に、市販の光重合型歯科用コンポジットレジン「クリアフィルAP-X」(株)クラレ製)をのせ、エパール(登録商標、(株)クラレ製)からなるフィルムをかぶせた後、スライドガラスを上から押しつけ、かかる状態で上記照射器にて40秒間光照射を行い、硬化させた。硬化物を金型からはずし、水中で1時間超音波洗浄を行った。

【0074】予め、ブレインハートインフュージョン(BHI)液体培地(日本製薬製)で24時間培養したストレプトコッカス・ミュータンス(*Streptococcus mutans*、IFO13955)を滅菌生理食塩水で細菌濃度が $1 \times 10^6$ (CFU/ml)となるように希釈し、上記の硬化物表面に100 $\mu$ l接種した。15分間静置後に、硬化物を逆さまにして、BHI寒天培地に乗せ、細菌溶液を回収した。さらに硬化物を寒天培地の別な場所に押しつけ、硬化物表面に付着している残存細菌を全て回収し、これをサンプルとした。同時に、上記の細菌希釈液を直接BHI寒天培地に100 $\mu$ l接種したものを調製し、これを対照とした。両者を37℃、24時間嫌気培養した後、さらに24時間好気培養し、形成されたコロニー数を計測し、下記の式により、細菌死滅率を算出した。

【0075】

【数1】

$$\text{細菌死滅率} = \frac{\text{コロニー数(対照)} - \text{コロニー数(サンプル)}}{\text{コロニー数(対照)}} \times 100$$

【0076】実施例2~7

表1に示すように、実施例1の抗菌性プライマーの組成からMDPBを除き、代わりにHMPC、MHBP、OEPA、VHMS、DDMCまたはBMPSを配合した抗菌性プライマーを各々調製した。さらに、実施例1の接着性組成物を調製した。これらの抗菌性プライマーと接着性組成物を用いて、実施例1と同様の接着性試験方

法に従って接着強度を測定し、測定結果を表1に併記した。さらに、同じ抗菌性プライマーと接着性組成物を使用して、実施例1と同様の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表1に併記した。

【0077】

【表1】

		配合比 (重量部)						
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
抗菌性 プライ マー	エナメル	80	80	80	80	80	80	80
	蒸留水	20	20	20	20	20	20	20
	MDPB	1	—	—	—	—	—	—
	HMPC	—	1	—	—	—	—	—
	MHBP	—	—	1	—	—	—	—
	OEPA	—	—	—	1	—	—	—
	VHMS	—	—	—	—	1	—	—
	DDMC	—	—	—	—	—	1	—
	BMPS	—	—	—	—	—	—	1
接着性 組成物	MDP	50	同左	同左	同左	同左	同左	同左
	蒸留水	1						
	HEMA	40						
	HD	10						
	CQ	2						
	DMAB	2						
接着強度:MPa (エナメル質)		15.6	15.1	15.3	15.5	15.6	15.6	15.2
接着強度:MPa (象牙質)		13.2	13.4	13.3	13.7	13.1	13.3	13.2
抗菌性試験1 (ディスク下面の細菌増殖)		—	—	—	—	—	—	—
抗菌性試験2 (硬化表面の細菌の死滅率:%)		100	100	100	100	100	100	100

## 【0078】比較例1

表2に示すように、実施例1の抗菌性プライマーの組成からMDPBを除いた組成物を調製した。さらに、実施例1の接着性組成物を調製した。これらを用いて、実施例1の接着力試験方法に従って接着強度を測定し、測定結果を表2に併記した。さらに、実施例1の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表2に併記した。

## 【0079】比較例2

表2に示すように、実施例1の接着性組成物を調製した。この接着性組成物のみを使用して、実施例1の接着力試験方法に従って接着強度を測定し、測定結果を表2に併記した。さらに、実施例1の抗菌性試験方法に従

て、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表2に併記した。

## 【0080】比較例3～10

表2に示すように、実施例1の接着性組成物に抗菌性単量体であるMDPB、HMPC、MHBP、OEPA、VHMS、DDMCまたはBMPSを配合した接着性組成物を各々調製した。これらの接着性組成物を使用し、実施例1の接着力試験方法に従って接着強度を測定し、測定結果を表2に併記した。さらに、実施例1の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表2に併記した。

## 【0081】

## 【表2】

		配合比 (重量部)								
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
抗菌性 プライ マー	エナメル	80	/	/	/	/	/	/	/	/
	蒸留水	20								
接着性 組成物	MDP	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	蒸留水	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	HEMA	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	HD	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	CQ	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	DMAB	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	MDPB	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	HMPC	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	MHBP	—	—	—	—	5	—	—	—	—
	OEPA	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	VHMS	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	DDMC	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	BMPS	—	—	—	—	—	—	—	—	5
接着強度:MPa (エナメル質)		15.5	16.4	16.1	16.7	16.2	15.0	15.5	15.7	15.3
接着強度:MPa (象牙質)		13.1	13.2	13.0	12.7	13.1	13.3	13.2	13.4	13.1
抗菌性試験1 (ディスク下面の細菌増殖)		++	++	+	+	+	+	+	+	+
抗菌性試験2 (硬化表面の細菌の死滅率:%)		0	0	58	60	59	66	68	81	64

【0082】表1に示したように、抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤を含む抗菌性プライマーと接着性組成物を用いた実施例1～7の場合には、エナメル質に対して約15MPa、象牙質に対して約13MPaの強い接着強度を示し、さらに、抗菌性試験1においては、ディスク下面の細菌を完全に死滅させ、重合硬化前でも強い抗菌性が観察された。また、抗菌性試験2においては、重合硬化後の表面に付着した細菌を完全に死滅させる強い抗菌性が確認された。これに対して、表2から明らかなように、抗菌性重合性単量体を含まない比較例1および2の場合には、良好な接着強度は得られるものの、重合硬化前の抗菌性および硬化後の表面の抗菌性については、いずれも観察されなかった。また、接着性組成物に抗菌性重合性単量体を配合した比較例3～9の場合には、接着強度は実施例1～7と同様に高い接着強度が得られるが、硬化前の抗菌性および硬化後の表面の抗菌性については、いずれも細菌を死滅させるには不十分なものであった。

#### 【0083】実施例8

MDPB、エタノール、蒸留水、TMDPOおよびBSSを表3に示す重量比で混合した抗菌性プライマーを調製した。さらに、MDP、HEMA、蒸留水およびTMDPOを表3に示す重量比で混合した接着性組成物（A液）とUDMA、HEMA、MDP、TMDPO、CQ、DMABおよびシラン処理した石英粉末からなる接着性組成物（B液）を調製し、これらを用いて後述の接着力試験方法に従って、歯質に対する引張接着強度を測定し、測定結果を表3に併記した。さらに、後述の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表3に併記した。

#### 【0084】接着強度試験方法

実施例1と同じ要領で、ウシの前歯のエナメル質表面、または象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアースリンジで吹き飛ばした。露出したエナメル質表面または象牙質表面に、直径3mmの穴を開けた厚さ約150ミクロンの粘着テープを貼り、穴の部分に、まず、本発明の抗菌性プライマーを筆で塗布し、歯科用エアースリンジにて揮発性溶剤を乾燥させた。その上に、本発明の接着性組成物（A液）を筆で塗布し、30秒間静置後に、歯科用エアースリンジを用いて、余剰部分を除去した後、続いて、その上に接着性組成物（B液）を筆で塗布し、約100ミクロンの厚さになるよう歯科用エアースリンジを用いてブローした後、歯科用光照射器「ライテルII」にて10秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、その上に、実施例1と同様に、光重合型歯科用コンポジットレジン「クリアフィルAP-X」を付与し硬化させた後、37℃の水中に浸漬した。全試験片8個について、37℃水中24時間浸漬後に引張接着強度を測定した。各々の測定値を平均した。

#### 【0085】抗菌試験法1（重合硬化前の抗菌性の評

価）

実施例1と同じ要領で象牙質切片を調製し、さらに、実施例1と同じ要領で、予めブレインハートインフュージョン（BHI）液体培地（日水製薬製）で24時間前培養したストレプトコッカス・ミュータンス（*Streptococcus mutans*., IFO13955）を滅菌生理食塩水で細菌濃度が $1 \times 10^6$ （CFU/ml）となるように希釈し、BHI寒天培地に $100 \mu\text{l}$ 接種し、コーンラーゼ棒を用いて、表面に均一に広げた。

【0086】前述の象牙質切片の表面に直径5mmの穴を開けたテープを貼ったものを、上記の寒天培地の中央部分に置き、軽く押しつけて密着させた。切片のテープの穴の部分に本発明の抗菌性プライマーを筆で塗布し、直ちに、歯科用エアースリンジにて揮発性溶剤を蒸散させた後、続いて、その上に、接着性組成物（A液）を筆で塗布し、そのまま30秒間放置した後、続いて接着性組成物（B液）を塗布し、30秒間放置して、抗菌性プライマー、接着性組成物（A液）および接着性組成物（B液）の切片組織への浸透をはかる。試験片を取り除き、BHI寒天培地を37℃、48時間培養した後、細菌の増殖状態を観察し、実施例1と同様の判定基準に基づき評価を行った。

#### 【0087】抗菌性試験方法2（重合硬化後の表面の抗菌性の評価方法）

実施例1と同じ要領で、エパールからなるフィルムに内径9mmの穴を開けたテープを貼り付け、フィルムが水平になるようにドーナツ型の金属をのせて固定した。金型の穴の部分に、本発明の抗菌性プライマーを $10 \mu\text{l}$ 滴下し、直ちに歯科用エアースリンジで揮発性溶剤をさせた。続いて、その上に、本発明の接着性組成物（A液）を $10 \mu\text{l}$ を滴下し、歯科用エアースリンジでブローした後、その上に、本発明の接着性組成物（B液）を筆で約 $100 \mu\text{m}$ の厚さに塗布し、歯科用光照射器「ライテルII」にて10秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、その上に、市販の光重合型歯科用コンポジットレジン「クリアフィルAP-X」をのせ、エパールからなるフィルムをかぶせた後、スライドガラスを上から押しつけ、かかる状態で上記光照射器にて40秒間光照射を行い、硬化させた。硬化物を金型からはずし、水中で1時間超音波洗浄を行った後、実施例1と同じ要領で、細菌の死滅率を求めた。

#### 【0088】実施例9

DMPC、エタノール、蒸留水、TMDPOおよびBSSを表3に示す重量比で混合した抗菌性プライマーを調製した。さらに、実施例8と同じ組成の接着性組成物（A液）および接着性組成物（B液）を調製し、これらを用いて、実施例8の試験接着力試験方法に従って、接着強度を測定し、その測定結果を表3に併記した。さらに、実施例8の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表3に併記した。



## 【0089】比較例10

実施例8と同じ組成の接着性組成物（A液）および接着性組成物（B液）を調製し、これらを用いて、実施例8の接着力試験方法に従って、接着強度を測定し、測定結果を表3に併記した。さらに、実施例8の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表3に併記した。

## 【0090】比較例11、12

表3に示すように、実施例8の接着性組成物（A液）に

MDPBまたはDMPCを配合した抗菌性接着性組成物（A液）を各々調製した。また、実施例8と同様の組成の接着性組成物（B液）を調製した。これらを用いて、実施例8の接着力試験方法に従って、接着強度を測定し、測定結果を表3に併記した。さらに、実施例8の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表3に併記した。

## 【0091】

【表3】

			配合比（重量部）				
			実施例 8	実施例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
抗菌性プライマー		MDPB	1	—	/	/	/
		DMPC	—	1			
		エタノール	70	70			
		蒸留水	90	90			
		TMDPO	0.2	0.2			
		BSS	1	1			
接着性組成物	A液	MDP	10	同左	同左	10	10
		HEMA	40			40	40
		蒸留水	50			50	50
		TMDPO	1			1	1
		MDPB	—			5	—
		DMPC	—			—	5
	B液	UDMA	60	同左	同左	同左	同左
		HEMA	35				
		MDP	5				
		TMDPO	2				
		CQ	0.5				
		DMAB	0.5				
		シリカ処理 石英粉末	10				
		接着強度：MPa（エナメル質）					
接着強度：MPa（象牙質）		19.8	19.5	19.2	18.9	19.1	
抗菌性試験1 （ディスク下面の細菌増殖）		—	—	++	+	+	
抗菌性試験2 （硬化表面の細菌の死滅率：％）		100	100	0	68	66	

【0092】表3に示したように、抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤を含む抗菌性プライマーと接着性組成物を用いた実施例8および9の場合には、エナメル質に対して約20MPa、象牙質に対して約19MPaの強い接着強度を示し、さらに、抗菌性試験1においては、ディスク下面の細菌を完全に死滅させ、重合硬化前でも強い抗菌性が確認された。また、抗菌性試験2においては、重合硬化後の表面に付着した細菌を完全に死滅させる強い抗菌性が確認された。これに対して、抗菌性重合性単量体を含まない比較例10の場合には、良好な接着強度は得られるものの、重合硬化前の抗菌性および硬化後の表面の抗菌性については、いずれも確認されなかった。また、接着性組成物（A液）に抗菌性重合性単量体を配合した比較例11および12の場合には、接着強度は実施例8および9と同様に高い接着強度が得られるが、硬化前の抗菌性および硬化後の表面の抗菌性については、いずれも細菌を死滅させるには不十分なものであった。

## 【0093】実施例10

MHP Cとエタノールを表4に示す重量比で混合した抗菌性プライマーを調製した。さらに、MDP、HEMA、蒸留水、CQ、DMABおよびDEPTを表4に示す重量比で混合した接着性組成物（C液）、TH、D

D、MDP、TMDPO、BPOおよびシラン処理した石英粉末を表4に示す重量比で混合した接着性組成物（D液）およびTH、HEMA、DD、DEPT、TPBSSおよびシラン処理した石英粉末粉末を表4に示す重量比で混合した接着性組成物（E液）をそれぞれ調製した。これらを用いて後述の接着試験方法に従って、歯質に対する接着強度を測定し、さらに、後述の抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価した。

## 【0094】接着強度試験方法

実施例1と同じ要領で、ウシの前歯のエナメル質表面、または象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアースリンジで吹き飛ばした。露出したエナメル質表面または象牙質表面に、直径5mmの穴を開けた厚さ約150ミクロンの粘着テープを貼り、穴の部分に、まず、本発明の抗菌性プライマーを筆で塗布し、歯科用エアースリンジにて揮発性溶剤を乾燥させた。その上に、本発明の接着性組成物（C液）を筆で塗布し、30秒間静置後に、歯科用エアースリンジを用いて、余剰部分を除去した。次に、本発明の接着性組成物（D液）と接着性組成物（E液）を等量とり、練和したペーストを塗布し、直径7mmのステンレス棒に塗布し、これを先に接着性組成物（C液）を塗布した歯質表面に押しつけた。30

分静置後、37℃の水中に浸漬させ、24時間後に引張接着強度を測定した。

【0095】抗菌性試験法1（重合硬化前の抗菌性の評価）

実施例1と同じ要領で象牙質切片を調製し、さらに、実施例1と同じ要領で、予めブレインハートインフュージョン（BHI）液体培地（日水製薬製）で24時間前培養したストレプトコッカス・ミュータンス（*Streptococcus mutans*、IFO13955）を滅菌生理食塩水で細菌濃度が $1 \times 10^6$ （CFU/ml）となるように希釈し、BHI寒天培地に $100 \mu\text{l}$ 接種し、コーンラージ棒を用いて、表面に均一に広げた。

【0096】前述の象牙質切片の表面に直径5mmの穴を開けたテープを貼ったものを、上記の寒天培地の中央部分に置き、軽く押しつけて密着させた。切片のテープの穴の部分に本発明の抗菌性プライマーを筆で塗布し、直ちに、歯科用エアーシリンジにて揮発性溶剤を蒸散させた後、続いて、その上に、接着性組成物（C液）を筆で塗布し、そのまま30秒間放置して、抗菌性プライマーおよび接着性組成物（C液）の切片組織への浸透をはかる。試験片を取り除き、BHI寒天培地を37℃、48時間培養した後、細菌の増殖状態を観察し、実施例1と同様の判定基準に基づき評価を行った。

【0097】抗菌性試験方法2（重合硬化後の表面の抗菌性の評価方法）

実施例1と同じ要領で、エパールからなるフィルムに内径9mmの穴を開けたテープを貼り付け、フィルムが水平になるようにドーナツ型の金属をのせて固定した。金型の穴の部分に、本発明の抗菌性プライマーを $10 \mu\text{l}$ 滴下し、直ちに歯科用エアーシリンジで揮発性溶剤をさせた。続いて、その上に、本発明の接着性組成物（C液）を $10 \mu\text{l}$ を滴下し、歯科用エアーシリンジでブローした。次に、本発明の接着性組成物（D液）と接着性組成物（E液）を等量ずつとって練和し、その練和した

ペーストを先に接着性組成物（C液）にて処理した上面に塗布し、エパールからなるフィルムをかぶせた後、スライドガラスを上から押しつけ、かかる状態で60分間放置して硬化させた。硬化物を金型からはずし、水中で1時間超音波洗浄を行った後、実施例1と同じ要領で、細菌の死滅率を求めた。

【0098】実施例11

MEDPとエタノールを表4に示す重量比で混合した抗菌性プライマーを調製した。さらに、実施例10と同じ組成の接着性組成物（C液）、接着性組成物（D液）および接着性組成物（E液）を調製し、これらを用いて、実施例10の接着力試験方法に従って、接着強度を測定し、その測定結果を表4に併記した。さらに、実施例10と抗菌性試験方法に従って、抗菌性の強さを評価し、評価結果を表4に併記した。

【0099】比較例13

実施例10と同じ組成の接着性組成物（C液）、接着性組成物（D液）および接着性組成物（E液）を調製した。これらを用いて、実施例10の接着力試験方法に従って、接着強度を測定し、測定結果を表4に併記した。さらに、実施例10の抗菌性試験方法に従って抗菌性の強さを評価し、評価結果を表4に併記した。

【0100】比較例14、15

表4に示すように、実施例10の接着性組成物（C液）にMHP CまたはMEDPを配合した接着性組成物（C液）を各々調製した。さらに、実施例10の接着性組成物（D液）および接着性組成物（E液）を調製した。これらを用いて、実施例10の接着力試験方法に従って、接着強度を測定し、測定結果を表4に併記した。さらに、実施例10との抗菌性試験方法に従って抗菌性の強さを評価し、評価結果を表4に併記した。

【0101】

【表4】



			配合比（重量部）									
			実施例 1 0	実施例 1 1	比較例 1 3	比較例 1 4	比較例 1 5					
抗菌性プライマー			MHPC MEDP エタノール	1 — 100	— 1 100							
接着性組成物	C 液	MDP	10	同左	同左	10	10					
		HEMA	40			40	40					
		蒸留水	50			50	50					
		CQ	0.5			0.5	0.5					
		DMAB	1			1	1					
		DEPT	5			5	5					
		MHPC	—			5	—					
		MEDP	—			—	5					
	D 液	TH	60	同左	同左	同左	同左					
		DD	5									
		MDP	30									
		TMDPO	2									
		BPO	2									
		クワン処理 石英粉末	800									
	E 液	TH	70	同左	同左	同左	同左					
		HEMA	20									
		DD	10									
		DEPT	1									
		TPBSS	1									
		クワン処理 石英粉末	300									
接着強度：MPa（エナメル質）			20.5					20.0	20.8	20.2	20.0	
接着強度：MPa（象牙質）			13.4					13.8	18.1	12.6	12.8	
抗菌性試験1 （ディスク下面の細菌増殖）			—	—	++	+	+					
抗菌性試験2 （硬化表面の細菌の死滅率：％）			100	100	0	61	63					

【0102】表4に示したように、抗菌性重合性単量体と揮発性溶剤を含む抗菌性プライマーと接着性組成物（C液）、（D液）および（E液）を用いた実施例10および11の場合には、エナメル質に対して約20MPa、象牙質に対して約13MPaの強い接着強度を示し、さらに、抗菌性試験1においては、ディスク下面の細菌を完全に死滅させ、重合硬化前でも強い抗菌性が確認された。また、抗菌性試験2においては、重合硬化後の表面に付着した細菌を完全に死滅させる強い抗菌性が確認された。これに対して、抗菌性重合性単量体を含まない比較例13の場合には、良好な接着強度は得られないものの、重合硬化前の抗菌性および硬化後の表面の抗菌性については、いずれも確認されなかった。また、接着

性組成物（C液）に抗菌性重合性単量体を配合した比較例14および15の場合には、接着強度は実施例10および11と同様に高い接着強度が得られるが、硬化前の抗菌性および硬化後の表面の抗菌性については、いずれも細菌を死滅させるには不十分なものであった。

#### 【0103】

【発明の効果】本発明の抗菌性接着システムによれば、歯牙と修復材料とを強固に接着できる上、象牙細管などの接着界面の微細構造中に残存している細菌を強力に死滅させることができ、さらに、接着後に接着界面に侵入してくる細菌をも死滅させることができることから、2次カリエスや歯髄感染などを防止することが可能である。